

**Continuous production of polymer electrolyte membrane-electrode array for fuel cell involves coating or impregnating and drying substrate, producing and drying polymer electrolyte membrane in parallel stage and lamination**

**Publication number:** DE10124272

**Publication date:** 2002-11-21

**Inventor:** AICHHOLZER WALTER (DE); BIEGERT HUBERTUS (DE); GRAF VERENA (DE); TOBER HARALD (DE); TOTH GABOR (DE)

**Applicant:** DAIMLER CHRYSLER AG (DE)

**Classification:**


**- International:** *H01M4/88; H01M8/10; H01M4/04; H01M4/88; H01M8/10; H01M4/04; (IPC1-7): H01M8/02*

**- European:** H01M8/02C4C; H01M4/88; H01M8/10E2

**Application number:** DE20011024272 20010518

**Priority number(s):** DE20011024272 20010518

**Also published as:**

 WO02095857 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE10124272**

Continuous production of fuel cell polymer electrolyte membrane (PEM)-electrode array involves (a) coating/impregnating and drying a substrate containing carbon and (b) producing a PEM by coating a substrate film with a solution, paste or suspension containing PEM and drying (c) continuously combining the layers from (a) and (b) and removing the substrate film if used in (b). Continuous production of fuel cell polymer electrolyte membrane (PEM)-electrode array involves: (1) coating/impregnating and drying a substrate containing carbon; and (2) producing a PEM by coating a substrate film with a solution, paste or suspension containing PEM and drying or using a ready-made PEM simultaneously in parallel; then (3) continuously combining the layers from (a) and (b) and removing the substrate film if used in (b).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 24 272 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 8/02**

⑳ Aktenzeichen: 101 24 272.7  
㉔ Anmeldetag: 18. 5. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 21. 11. 2002

⑦① Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:  
Aichholzer, Walter, Dr.-Ing., 71282 Hemmingen, DE;  
Biegert, Hubertus, Dipl.-Ing., 73235 Weilheim, DE;  
Graf, Verena, Dipl.-Ing., 89134 Blaustein, DE; Tober,  
Harald, Dipl.-Ing., 71034 Böblingen, DE; Toth,  
Gabor, Dipl.-Ing. (FH), 89257 Illertissen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung
- ⑤⑦ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle, die folgende Verfahrensschritte umfasst:
- a) Beschichten und/oder Imprägnieren eines kohlenstoffhaltigen Substrates mit anschließender Trocknung,
  - b) Herstellung einer Polymerelektrolytmembran durch Beschichtung eines Trägerfilms mit einer PEM-haltigen Lösung oder Paste oder Suspension mit nachfolgender Trocknung oder Verwendung einer fertigen Polymerelektrolytmembran,
  - c) Zusammenführung der aus den Schritten a) und b) erhaltenen Schichten,
  - d) und bei Verwendung eines Trägerfilms in Schritt b) anschließendes Abziehen dieses Films,
- wobei die Schritte a) und b) parallel und gleichzeitig ausgeführt und die daraus resultierenden Schichten kontinuierlich im dritten Schritt c) weiterverarbeitet werden.

DE 101 24 272 A 1

DE 101 24 272 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

[0002] Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten Schrift DE 199 62 941 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle bekannt, bei der auf ein Substrat eine freitragende ionenleitende Membran aufgelegt und so ein Elektroden-Membran-Verbundkörper gebildet wird, wobei als freitragende Membran ein ionenleitendes Polymer verwendet wird, in die ein aus einem Metallalkoxid-Ausgangsstoff hydrolysiertes und/oder kondensiertes metallhaltiges Gel eingelagert und/oder mit dem Polymer chemisch verbunden ist.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist die Angabe eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle, bei der die geschlossene Prozesskette die Prozeßsicherheit und somit auch die Qualität der Membran-Elektrodenanordnungen (MEA) deutlich verbessert.

[0004] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0005] Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche und der Beschreibung.

[0006] Die Erfindung wird nun anhand der beigefügten Zeichnungen weiter beschrieben. In dieser zeigt in schematischer Weise

[0007] Fig. 1 beispielhaft einen kontinuierlichen Herstellprozeß einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung

[0008] Fig. 2 beispielhaft eine Abscheidungseinrichtung zur elektrochemischen Abscheidung eines Katalysators

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle umfasst folgende Verfahrensschritte:

- a) Beschichten und/oder Imprägnieren eines kohlenstoffhaltigen Substrates mit anschließender Trocknung,
- b) Herstellung einer Polymerelektrolytmembran durch Beschichtung eines Trägerfilms mit einer PEM-haltigen Lösung oder Paste oder Suspension mit nachfolgender Trocknung oder Verwendung einer fertigen Polymerelektrolytmembran,
- c) Zusammenführung der aus den Schritten a) und b) erhaltenen Schichten,
- d) und bei Verwendung eines Trägerfilms in Schritt b) anschließendes Abziehen dieses Films,

wobei die Schritte a) und b) parallel und gleichzeitig ausgeführt und die daraus resultierenden Schichten kontinuierlich im dritten Schritt c) weiterverarbeitet werden.

[0010] Als Substratmaterial für die Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung wird bevorzugt ein flexibles, poröses, kohlenstoffhaltiges Substrat 1 verwendet. Dies kann ein kohlenstoffhaltiges Gewebe, Papier, Filz oder Vlies sein. Das Substrat wird mit mindestens einem hydrophoben Polymer im Bereich von 0 bis 50 Gewichtsprozent in an sich bekannter Weise beschichtet oder imprägniert. Ferner kann das Substratmaterial mit mindestens einer Pufferschicht 2 zur Steuerung des Gas- und Wassermanagements versehen sein. Bei Vorhandensein mindestens einer solchen Pufferschicht ist das Substrat bevorzugt nicht hydrophobiert. Die mindestens eine Pufferschicht enthält Kohlenstoff und/oder kohlenstoffhaltiges Material und mindestens ein hydrophobes Polymer. Als hydrophobes

Polymer wird bevorzugt Teflon eingesetzt. Der Teflongehalt liegt im Bereich zwischen 0 und 60 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 5 und 40 Gewichts-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gewichts-%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist auf der mindestens einen Pufferschicht mindestens eine weitere Pufferschicht enthalten. Die mindestens eine weitere Pufferschicht enthält mindestens ein hydrophobes Polymer und/oder Kohlenstoff und/oder kohlenstoffhaltiges Material.

[0011] Der Teflongehalt der mindestens einen weiteren Pufferschicht ist im Bereich zwischen 0 und 40 Gewichts-% angesiedelt, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gewichts-%, besonders bevorzugt enthält die der Katalysatorschicht benachbarte letzte Pufferschicht kein hydrophobes Polymer. Diese Pufferschichten können im Verfahrensschritt a) über eine Dosiereinheit mittels Siebdruck, durch Gießen, Aufstreichen, Aufsprühen, Aufspritzen, Aufrakeln oder dergleichen in kontinuierlicher Art und Weise auf das Substrat aufgebracht werden. Dem Beschichtungsvorgang nachgeordnet folgen ein oder mehrere Trocknungsschritte 3 und/oder Temperaturbehandlungsschritte. Der Trocknungsvorgang wird bei Temperaturen um etwa 80 bis 250°C, bevorzugt bei Temperaturen um etwa 100 bis 200°C, der Temperaturbehandlungsschritt bei Temperaturen zwischen etwa 300°C und 450°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 370°C und 420°C, durchgeführt. Im Anschluß daran kann im online-Verfahren eine Messung der Oberflächenrauheit, der Dicke und des Flächengewichts am Substratmaterial zur Sicherstellung einer gleichbleibenden Qualität erfolgen. In einer anderen Ausführungsform wird die mindestens eine Pufferschicht 2 bzw. die mindestens eine weitere Pufferschicht mit mindestens einer Katalysator- oder katalysatorhaltigen Schicht versehen. Diese Schicht(en) wird bzw. werden ebenfalls über eine Dosiereinheit mittels Siebdruck, durch Gießen, Aufstreichen, Aufsprühen, Aufspritzen, Aufrakeln oder dergleichen in kontinuierlicher Art und Weise auf die Pufferschicht(en) aufgebracht und nachfolgend bei Temperaturen um etwa 80°C bis 450°C getrocknet. Ferner besteht noch die Möglichkeit auf die mindestens eine Katalysator- oder katalysatorhaltigen Schicht noch eine Polymerelektrolytmembranhaltige Lösung zur Ausbildung einer Membran ebenso über eine Dosiereinheit mittels Siebdruck, durch Gießen, Aufstreichen, Aufsprühen, Aufspritzen, Aufrakeln oder dergleichen in kontinuierlicher Art und Weise aufzubringen und nachfolgend bei Temperaturen um etwa 60°C bis 170°C, bevorzugt bei Temperaturen um etwa 60°C bis 170°C, zu trocknen.

[0012] Im Verfahrensschritt b) erfolgt die Herstellung einer Polymerelektrolytmembran 5 durch Beschichtung eines Trägerfilms 4. Als Trägerfilme werden beispielsweise Polyethylen- oder polyethylenhaltige, Teflon- oder teflonhaltige Folien, Polyester- oder polyesterhaltige Folien verwendet, die eine sehr homogene Oberfläche mit definierter Oberflächenrauheit zwecks Haftung zwischen Trägerfolie und Membran, eine ausreichende Temperaturbeständigkeit für Temperaturen größer 120°C und eine gleichmäßige Schichtdicke aufweisen. Dennoch darf sich kein unlösbarer Verbund zwischen Trägerfolie und Membran ergeben, da die Folie in einem weiteren Verfahrensschritt wieder abgezogen werden muß. Vor dem Auftrag der Membran wird der Trägerfilm 4 auf eine Temperatur in einem Bereich von etwa 20 bis 90°C aufgeheizt. Die Polymerelektrolytmembran 5 wird anschließend durch Gießen, Rakeln, Spritzen, mittels Siebdruck oder mittels Breitschlitz- oder Flachschrützdüse mit Schmelzepumpe auf den Trägerfilm aufgebracht. Bei Verwendung eines sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers erfolgt im Bereich von etwa 110°C bis 150°C, bevorzugt bei ca. 120°C, eine Phasenmodifikation, d. h. eine Überführung

des Polymers in eine leitende Form: die Sulfonsäuregruppen klappen in Vorzugsebene und fungieren später als Protonenkanäle.

[0013] Nach der Herstellung der Polymerelektrolytmembran durchläuft die Membran je nach Verfahren ein bis 3 Trocknungszone 6-8, wobei der erste Trocknungsvorgang bei einer material- und verfahrensabhängigen niedrigen Temperatur stattfindet und die Trocknung mit der Umgebungsluft vorzugsweise im Gegenstrom durchgeführt wird, vorzugsweise bei Raumtemperatur, der zweite Trocknungsvorgang bei einer material- und verfahrensabhängigen mittleren Temperatur und der dritte Trocknungsvorgang bei einer ebenfalls material- und verfahrensabhängigen höheren Temperatur stattfindet, wobei die Trocknung bei der mittleren und/oder höheren Temperatur vorzugsweise unter Einbeziehung von IR-Strahlern zur Ausbildung der Materialeigenschaften der Membran vorgenommen wird.

[0014] Es kann selbstverständlich auch eine in einem oder mehreren vorgeschalteten Verfahrensschritt(en) hergestellte fertige Membran 12 verwendet werden, darunter zu verstehen ist beispielsweise auch eine Membran mit mindestens einer darüberbefindlichen Pufferschicht, eine Membran mit mindestens einer katalysatorhaltigen Schicht oder eine Membran mit mindestens einer katalysatorhaltigen Schicht mit mindestens einer darüberbefindlichen Pufferschicht.

[0015] Im Falle einer Membran, die nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird, werden die Ausgangsstoffe, die sich in separaten Vorbehältern befinden, gemeinsam in die Dosiereinheit eingeführt und bei Raumtemperatur kurz miteinander vermischt, bevor die Mischung, die in einen Rakel-/Walzentrog überführt auf eine Temperatur von ca. 20 bis 60°C temperiert wird, auf einen vorgeheizten Trägerfilm aufgebracht wird. Als Ausgangsstoffe kann polymerbildendes Kohlenwasserstoffmaterial, z. B. den unter dem Markennamen Nafion erhältlichen fluorierten Kohlenwasserstoff, und mindestens ein Metallalkoxid, beispielsweise Tetraethoxysilan, genommen werden. Die Verfahrensschritte und die Ausbildung der daraus resultierenden Sol-Gel-Membran entspricht weitgehend der älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung PCT/EP 00/08465, wobei die Schritte gemäß der Erfindung kontinuierlich durchgeführt werden. Die Trocknungszeiten liegen bei etwa 10 bis 15 Minuten, der Trocknungskanal weist eine Temperatur zwischen 110 bis 150°C auf.

[0016] Im Falle einer Membran, die nach dem Phaseninversions-Verfahren hergestellt wird, werden die Ausgangsstoffe zur Herstellung einer Gießmasse, die außer dem Polymer noch weitere Stoffe enthalten können wie z. B. Verstärkungsmaterialien in Form von Fasern aus Polymeren, Glas oder dem Textilbereich, in separaten Vorbehältern beverortet. Sie werden gemeinsam in die Dosiereinheit eingeführt und bei Raumtemperatur kurz miteinander vermischt. Diese Mischung, die in einen Rakel-/Walzentrog überführt auf eine Temperatur von ca. 70 bis 100°C temperiert wird, wird auf einen vorgeheizten Trägerfilm aufgebracht, der optional noch darüberangeordnet eine hochporöse PTFE-Folie enthalten kann, in die die PEM-Lösung infiltrieren kann, mit dem Resultat eines verbesserten Quellverhaltens der Membran. Die erste Trocknung erfolgt in einem abgeschlossenen Volumen bei etwa 60 bis 110°C, bevorzugt bei etwa 80°C, bei dem sich über dem zu trocknenden Gut ein Sättigungsdampfdruck des verwendeten Lösemittels aufbaut. Es bildet sich in dem zum Trägerfilm abgewandten Bereich an der Oberfläche ein dichter weniger poröser Deckfilm aus, der fast zu 100% aus reinem Polymer besteht. Durch die Anhebung der Lösemittelkonzentration über dem zu trocknenden Gut, wird die Trocknung in tieferen Schichten gehemmt, so daß sich keine Trockenrisse ausbilden. Anschließend durch-

läuft das zu trocknende Gut eine gut durchlüftete Trocknungszone bei einer Trocknungstemperatur von etwa 60 bis 110°C, bevorzugt etwa 80°C und es bilden sich auch in der zum Trägerfilm zugewandten Seite Strukturen innerhalb der unteren Schichten aus. Die Trocknungsdauern betragen in beiden Zonen ungefähr 1 bis 25 Minuten, bevorzugt 2 bis 10 Minuten. In einem nachgeordneten Fällungsbad 9 wird der Fällungsvorgang mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt mit NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidon), vorgenommen. Das Fällungsbad 9 enthält entionisiertes Wasser mit einer Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 30°C, bevorzugt 0°C. Die durch den vorhergehenden Trocknungsgang eingeleitete Strukturbildung innerhalb der Membran wird durch den Fällungszeitpunkt eingefroren inclusive dem zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Polymerverteilungszustand, indem das in der Membranschicht noch vorhandene Lösungsmittel ausgetrieben wird. Das nach dem Fällungsbad optional nachgeschaltete wässrige Kochbad 10 löst bei einer Temperatur von etwa 70 bis 100°C die eventuell in der Membran vorhandenen Porenbildner über einen Zeitraum von ungefähr 1 bis 15 Minuten aus der Membran heraus. Das restliche noch vorhandene Wasser und das NMP wird in einem weiteren Trocknungsgang 11 bei etwa 20 bis 110°C in etwa 1 bis 10 Minuten entfernt. Die bei diesem Verfahren hergestellte asymmetrische Polymerelektrolytmembran entspricht weitestgehend der in der älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung PCT/EP 00/08465 beschriebenen Membran.

[0017] Als Festelektrolyt können Polymerelektrolyte auf Basis von Nafion der Fa. DuPont, aber auch Membranen auf Basis mindestens eines perfluorsulfonsäurehaltigen Polymers, eines fluorierten sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, eines Polymers auf Basis von Polysulfonen oder auf Basis eines polysulfonhaltigen Polymeren bzw. eines Polymers auf Basis von Polysulfon-Modifikationen oder polysulfonhaltigen Modifikationen, z. B. PES oder PSU, eines Polymers auf Basis von Polyetherketonen, z. B. PEEK, PEK oder PEEKK, oder auf Basis eines polyetherketonhaltigen Polymeren, eines Polymeren auf Basis von Polybenzimidazolen, auf Basis von Polyimiden, eines Polymers auf Basis von Trifluorstyrol, wie dies z. B. in WO 97/25369 der Fa. Ballard beschrieben ist, oder auf Basis einer Kompositmembran, wie dies als Beispiel in einer älteren, nicht vorveröffentlichten Schrift DE 199 43 244 der Fa. DaimlerChrysler, in WO 97/25369 oder WO/06337 der Fa. Gore/DuPont de Nemours ausgeführt ist, Einsatz finden.

[0018] Die einzelnen Polymernamen sollen im erweiterten Sinne verstanden werden; so können z. B. unter dem Begriff Polysulfon oder Polyetherketon nicht nur Polymere verstanden werden, welche Alkylgruppen in der Kette beinhalten, sondern auch solche umfassen, die Arylgruppen bzw. generell aromatische Gruppen in der Kette enthalten.

[0019] Eine bevorzugte Membran weist eines oder mehrere der obengenannten Polymere und/oder Copolymere und/oder Polymerblends auf.

[0020] Zur Sicherung einer gleichbleibenden hohen Qualität wird vor dem Einlaufen der fertig getrockneten Membran in den Laminierbereich kontinuierlich die Dicke und das Flächengewicht überprüft, deren Maßgenauigkeit für die nachfolgenden Arbeitsschritte von entscheidender Bedeutung ist. Diese Maßnahme ist notwendig, um die Ausschußquote am Ende des Prozesses äußerst niedrig zu halten.

[0021] Durch die optimale Einstellung der Verfahrensparmeter im kontinuierlichen Verfahren und die Überprüfung der Qualität bereits bei der Herstellung der beiden Ausgangsmaterialien (Vlies und Membran) zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung, wird sichergestellt, daß

die beim späteren Einsatz der MEA in der Brennstoffzelle geforderte Qualität sicher und kostenoptimiert erreicht wird. [0022] Die Zusammenführung der aus den Schritten a) und b) erhaltenen Schichten in einem Verfahrensschritt c) erfolgt vorzugsweise mittels einer kontinuierlich arbeitenden Doppelbandpresse 13. Bevorzugt werden Doppelbandpressen mit isobarer Druckverteilung eingesetzt, damit im gesamten Kontakt- oder Laminier- oder Reaktionsbereich der Presse ein definierter Druck eingestellt werden kann. Zur Erzeugung eines solchen Reaktionszonendrucks befindet sich in einer hinter dem Pressband angeordneten Druckkammer der Presse mindestens ein fluides Druckkissen. Um Druckzonen mit unterschiedlichen isobaren Drücken zu erhalten, wird die Druckkammer in einzelne und voneinander unabhängige mit Druck beaufschlagbare, gegeneinander abgedichtete Fluidkissen eingeteilt.

[0023] Ferner wird eine Doppelbandpresse eingesetzt, bei der eine Reaktions- oder Kontaktzone in ein oder mehrere Bereiche aufgeteilt wird, der bzw. die geheizt und/oder gekühlt wird bzw. werden und wobei die ein oder mehreren Bereiche mit gleicher oder unterschiedlicher Temperatur beaufschlagt werden können. Die Zonen können direkt elektrisch beheizt oder indirekt über ein flüssiges Wärmeträgermedium beheizt oder gekühlt werden. Zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung mittels einer Doppelbandpresse wird ein Temperaturprogramm durchgeführt, bei dem in einem ersten Schritt die Reaktionszone oder Kontaktzone auf eine materialabhängige, vorgegebene Temperatur hochgeheizt, diese Temperatur eine definierte Zeit, die materialabhängig ist, gehalten wird, und bei Bedarf in einem zweiten Schritt die Temperatur auf eine weitere Temperatur abgekühlt wird, diese Temperatur eine definierte Zeit gehalten, bevor in einem letzten Schritt die Vorrichtung auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Doppelbandpressen arbeiten vorzugsweise bei einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 30 m/min.

[0024] Um ein Abreißen der Folienbahn zu verhindern und ein gleichmäßiges Durchlaufen zu gewährleisten, kann der Doppelbandpresse ein sogenannter Bahnpufler in Form einer Pendelumlenkrolle und/oder gesteuerter Auf- und/oder Abwickler vor- und/oder nachgeschaltet sein.

[0025] Generell können jedoch auch isochore Doppelbandpressen, d. h. rollengestützte Pressen mit fest eingebautem Rollenbett, eingesetzt werden. Auch normale Rollenkaschiereinheiten mit ein oder mehrfach hintereinander geschalteten Einheiten, wie aus dem Kalandrierbereich bekannt, können zur Laminierung verwendet finden.

[0026] Im Anschluß an Schritt c) und/oder d) (Abziehen 14 des Trägerfilms 4) wird in einem weiteren Schritt e) ein Katalysatormaterial mittels elektrochemischer Abscheidung 15 durch eine Polymerelektrolytmembran 5, 12 hindurch aufgebracht, d. h. das Katalysatormaterial befindet sich in einem Übergangsbereich zwischen Membran 5, 12 und Pufferschicht 2 (bei mehreren Pufferschichten zwischen der Membran und der vom Substrat 1 am entferntesten liegenden Pufferschicht). Dies kann in kontinuierlicher Weise oder in einem separaten Arbeitsschritt erfolgen. Hierzu wird eine Abscheidungsapparatur wie in Fig. 2 dargestellt, zugeschaltet, die aus einem Walzentrog 23 besteht, der gleichzeitig als Arbeitselektrode, sprich Kathode, ausgelegt ist. In der darin rollierende Walze 22 weist an ihren Umfangsrändern einen Dichtring 21 auf und ist zwischen den Dichtringen abgesetzt ausgebildet, d. h. sie weist eine Verjüngung auf. Die Walze 22 selbst ist als Gegen-elektrode, hier Anode, ausgebildet und transportiert die durchlaufende Materialbahn 20, welche sich aus Substrat 1, mindestens einer Pufferschicht 2 und mindestens einer Polymerelektrolythaltige Schicht 5, 12 zusammensetzt. Der Dichtring 21 selbst preßt die zwischen

Trog und Walze durchlaufende Materialbahn 20 gegen die Arbeitselektrode und dichtet gleichzeitig die Substratseite 1 gegen die Abscheidelösung 24 ab. Die Walze weist Perforationen auf, durch die diese Abscheidelösung als frische Lösung zuläuft bzw. als verbrauchte Lösung wieder abgezogen werden kann. Die Abscheidelösung besteht aus einem oder mehreren in einem Lösungsmittel gelösten Komplexsalzen eines oder mehrerer Katalysatoren, die vornehmlich Metalle der Gruppe VIb, VIIIb und/oder Ib sind. Bevorzugt wird als Abscheidelösung Hexachloroplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) mit einem Gehalt von 5 g/l in 0,1 M Schwefelsäure verwendet. Die Materialbahn enthält neben einem Substrat, mindestens eine Pufferschicht und mindestens eine Polymerelektrolytmembranhaltige Schicht, wobei letztere der Gegen-elektrode zugewandt ist. Der in der Lösung enthaltene Katalysator wird elektrochemisch durch die Membran hindurch in einen Übergangsbereich zwischen Membran und Pufferschicht und zwar auf die von dem Substrat am entferntesten liegenden Pufferschicht abgeschieden. Der Übergangsbereich kann unscharf und unregelmäßig ausgebildet sein. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt bei vorgegebenem Potential bzw. Spannungsvorgabe. Die Abscheidung erfolgt bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis zu 80°C. Die Abscheidedauer umfaßt je nach Temperatur 2 bis ca. 20 min. Die Abscheideparameter umfassen einen Offsetbereich von mindestens 1,3 bis mindestens 1,5 Volt, eine Amplitude von mindestens 1,3 Volt und ein Spannungsprofil (z. B. Gleichspannung mit überlagerter Rechteck-, Sinus- oder Dreieckspannung) in einem Frequenzbereich zwischen 6 Hz bis max. 2 kHz. Die Abscheidung kann auch mittels Gleichstrom mit einer Spannung von etwa 1 bis 3 Volt, bevorzugt von etwa 1,3 bis 1,5 Volt, erfolgen. Die Abscheidung kann auch mittels Gleichstrom mit einer Spannung von etwa 1,5 Volt erfolgen. Je nach eingesetztem Katalysator oder Katalysatorlegierung müssen die Abscheideparameter variabel angepaßt werden.

[0027] Im Anschluß an Schritt c) und/oder d) und/oder e) wird in einem weiteren Schritt f) des kontinuierlichen Verfahrens eine nach den Ansprüchen 1 bis 9 ausgeführte Membranelektrodenanordnung 16 mit einer weiteren Membranelektrodenanordnung 17, die parallel und gleichzeitig zur ersten Membranelektrodenanordnung oder in einem separaten Arbeitsschritt nach den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellt wird, membranseitig zusammengefügt. Dieser Laminierschritt erfolgt ebenfalls vorzugsweise mittels Doppelbandpresse 18 mit isobarer Druckverteilung. Es können jedoch auch isochore Doppelbandpressen oder normale Rollenkaschiereinheiten eingesetzt werden.

[0028] In einer anderen Ausführungsform kann ferner eine weitere Polymerelektrolytmembranhaltige Schicht 19 in einem Verfahrensschritt g) in kontinuierlicher Weise während der Ausführung des Verfahrensschrittes f) membranseitig zwischen beide Membranelektrodenanordnungen zugeführt werden. Die Laminierung erfolgt auch hier bevorzugt mittels Doppelbandpresse.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform kann ein Verbund zwischen zwei Membranelektrodenanordnungen durch Aufsprühen einer polymerelektrolythaltigen Lösung und/oder eines Lösungsmittels membranseitig auf die Membranelektrodenanordnungen und durch Zusammenfügen der beiden Membranelektrodenanordnungen unter Druck und Temperatur erzeugt werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Polymerelektrolytmembran-Elektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle umfassend folgende Verfahrens-

## schritte

- a) Beschichten und/oder Imprägnieren eines kohlenstoffhaltigen Substrates mit anschließender Trocknung,
  - b) Herstellung einer Polymerelektrolytmembran durch Beschichtung eines Trägerfilms mit einer PEM-haltigen Lösung oder Paste oder Suspension mit nachfolgender Trocknung oder Verwendung einer fertigen Polymerelektrolytmembran,
  - c) Zusammenführung der aus den Schritten a) und b) erhaltenen Schichten,
  - d) und bei Verwendung eines Trägerfilms in Schritt b) anschließendes Abziehen dieses Films,
- wobei die Schritte a) und b) parallel und gleichzeitig ausgeführt und die daraus resultierenden Schichten kontinuierlich im dritten Schritt c) weiterverarbeitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit mindestens einem hydrophoben Polymer im Bereich von 0 bis 50 Gewichtsprozent beschichtet oder imprägniert wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit mindestens einer Pufferschicht zur Steuerung des Gas- und Wassermanagements versehen wird.
  4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an Schritt c) und/oder d) in einem weiteren Schritt e) ein Katalysatormaterial mittels elektrochemischer Abscheidung durch eine Polymerelektrolytmembran hindurch in einen Übergangsbereich zwischen Polymerelektrolytmembran und Pufferschicht(en) aufgebracht wird.
  5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Pufferschicht mit mindestens einer Katalysator- oder katalysatorhaltigen Schicht versehen wird.
  6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerelektrolytmembran durch Gießen, Rakeln, Spritzen, Siebdruck oder mittels Breitschlitz- oder Flachschlitzdüse mit Schmelzepumpe auf den Trägerfilm aufgebracht wird.
  7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerelektrolytmembran Polymerelektrolyte auf Basis von Nation der Fa. DuPont, aber auch Membranen auf Basis mindestens eines perfluorsulfonsäurehaltigen Polymers, eines fluorierten sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, eines Polymers auf Basis von Polysulfonen oder auf Basis eines polysulfonhaltigen Polymeren bzw. eines Polymers auf Basis von Polysulfon-Modifikationen oder polysulfonhaltigen Modifikationen, eines Polymers auf Basis von Polyetherketonen oder auf Basis eines polyetherketonhaltigen Polymeren, eines Polymeren auf Basis von Polybenzimidazolen, auf Basis von Polyimiden, eines Polymers auf Basis von Trifluorstyrol oder auf Basis einer Kompositmembran verwendet werden.
  8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polymerelektrolytmembran durch ein Sol-Gel-Verfahren oder durch Phaseninversion hergestellt wird.
  9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Polymerelektrolytmembran je nach Verfahren ein bis drei Trocknungszonen durchlaufen werden, wobei der erste Trocknungsvorgang bei einer material- und verfahrensabhängigen niedrigen Temperatur stattfindet und die Trocknung mit der Umgebungsluft vorzugsweise im Gegenstrom durchgeführt wird, der zweite Trocknungsvorgang bei

einer material- und verfahrensabhängigen mittleren Temperatur und der dritte Trocknungsvorgang bei einer ebenfalls material- und verfahrensabhängigen höheren Temperatur stattfindet, wobei die Trocknung bei der mittleren und/oder höheren Temperatur vorzugsweise unter Einbeziehung von IR-Strahlern zur Ausbildung der Materialeigenschaften der Membran vorgenommen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammenführung der aus den Schritten a) und b) erhaltenen Schichten in dem Verfahrensschritt c) mittels einer kontinuierlich arbeitenden Doppelbandpresse erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Doppelbandpresse mit isobarer Druckverteilung eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Doppelbandpresse eingesetzt wird, die in mehrere Druckzonen unterteilt ist, wobei die Druckzonen gleichen oder unterschiedlichen isobaren Druck aufweisen können.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Doppelbandpresse eingesetzt wird, bei der eine Reaktions- oder Kontaktzone in ein oder mehrere Bereiche aufgeteilt wird, der bzw. die geheizt und/oder gekühlt wird bzw. werden und wobei die ein oder mehreren Bereiche mit gleicher oder unterschiedlicher Temperatur beaufschlagt werden können.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbandpresse mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 30 m/min arbeitet.

15. Verfahren nach Anspruch 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung ein Temperaturprogramm gefahren wird, bei der in einem ersten Schritt die Reaktionszone oder Kontaktzone auf eine materialabhängige, vorgegebene Temperatur hochgeheizt, diese Temperatur eine definierte Zeit, die materialabhängig ist, gehalten wird, und bei Bedarf in einem zweiten Schritt die Temperatur auf eine weitere Temperatur abgekühlt wird, diese Temperatur eine definierte Zeit gehalten, bevor in einem letzten Schritt die Vorrichtung auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an Schritt c) und/oder d) und/oder e) in einem weiteren Schritt f) des kontinuierlichen Verfahrens eine nach den Ansprüchen 1 bis 9 ausgeführte Membranelektrodenanordnung mit einer weiteren Membranelektrodenanordnung, die parallel und gleichzeitig zur ersten Membranelektrodenanordnung oder in einem separaten Arbeitsschritt nach den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellt wird, membranseitig zusammengefügt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Polymerelektrolytmembranhaltige Schicht in einem Verfahrensschritt g) in kontinuierlicher Weise während der Ausführung des Verfahrensschrittes f) membranseitig zwischen beide Membranelektrodenanordnungen zugeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß der in Verfahrensschritt g) erhaltene Verbund einem an der Auslaufseite der Anlage angeordneten Schneid- und/oder Stanzvorgang unterworfen wird, wobei die Stanzpresse gleichzeitig mit Stapeleinrichtung und Abfallstreifensammler versehen wird.

- Leerseite -

Fig. 1

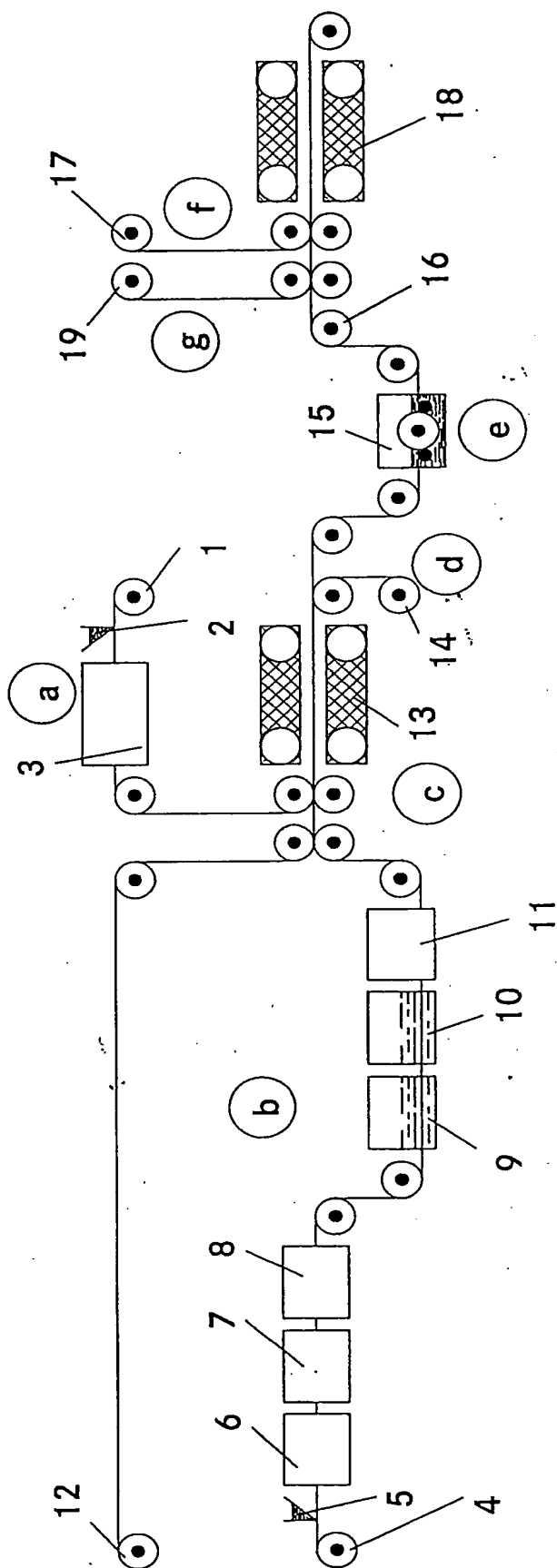




Fig. 2

